

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-118961

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|--------------|--------|
| C 22 C 38/00             | 302  |        | C 22 C 38/00 | 302Z   |
| C 21 D 6/00              | 102  |        | C 21 D 6/00  | 102E   |
| C 22 C 38/38             |      |        | C 22 C 38/38 |        |

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全5頁)

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平7-274597     | (71)出願人<br>新日本製鐵株式会社<br>東京都千代田区大手町2丁目6番3号             |
| (22)出願日<br>平成7年(1995)10月23日 | (72)発明者<br>藤田 展弘<br>千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内     |
|                             | (72)発明者<br>島田 鉄也<br>福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内 |
|                             | (72)発明者<br>山本 章夫<br>千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内     |
|                             | (74)代理人<br>弁理士 田村 弘明 (外1名)<br>最終頁に続く                  |

(54)【発明の名称】 加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼

(57)【要約】

【課題】 本発明は、自動車排気系用等の材料として、加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【解決手段】 C : 0.0030%以下、N : 0.0050%以下、Nb : 3×93/12×C + 93/14×N~1.0%とし、最終焼鈍後にNb炭化物としてFe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>Cを形成することによって、高温使用に伴う高温強度の低下抑制および加工性向上の両立が図られる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 重量%で

C : 0. 0030%以下、  
 N : 0. 0050%以下、  
 Si : 0. 05~2. 0%、  
 Mn : 0. 1~2. 0%、  
 Cr : 1. 0~2. 2%、  
 Nb :  $(3 \times 9.3 / 1.2 \times C + 9.3 / 1.4 \times N) \% \sim 1.0\%$

を含有し、残部がFeおよび不可避不純物から成る鋼において、最終焼鈍後に形成されたNb析出物として、Fe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>CまたはFe<sub>2</sub>Nbを有することを特徴とする加工性および耐熱性を改善したフェライト系ステンレス鋼。

## 【請求項2】 重量%でさらに

Ti :  $(4.8 \times (N / 1.4)) \% \sim 0.5\%$ 、  
 Al :  $(2.7 \times (N / 1.4)) \% \sim 0.020\%$   
 の1種または2種を含むことを特徴とする請求項1記載の加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

## 【請求項3】 重量%でさらに

Mo : 0. 1~2. 0%、  
 W : 0. 1~2. 0%  
 の1種または2種を含む請求項1または2記載の加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

## 【請求項4】 請求項1, 2, 3のいずれかに記載のステンレス鋼からなる自動車排気系部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車排気系等の材料として用いられる、加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼および該鋼から製造された自動車排気系部品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車の燃費向上および高出力化に伴い、排気ガス温度は900°Cにまで達しており、今後さらに上昇すると言われている。このような背景から、自動車排気系材料には、さらなる耐熱性向上およびそれが適用される部品をコンパクトにするための加工性の向上が求められている。

【0003】従来、自動車排気系材料には、S U H 4 0 9, S U S 4 3 0 J 1 L や S U S 4 3 6 L 等が用いられている。成形加工性向上の観点から、製造工程において熱延板焼鈍を施すことや、冷間圧延にて圧下率を高くする等の手法が用いられている。例えば、特開平3-264652号公報に記載の発明には熱延板焼鈍を施すことを条件としている。

【0004】このように、加工性を改善させるためには、熱延板を焼鈍しさらに冷間圧下率を高めることが重要な条件として取り上げられている。しかし、これらは

経済的に不利であるとともに、自動車排気系材料は薄板の中でも比較的厚物が多く、板厚にして1. 0~2. 0 mmがよく使用され、冷延での高圧下率はとりににくいのが現状である。さらに、耐熱性、特に高温強度に関しては、TiやNbの析出物の形態が大きく影響する。従つて、熱履歴が多岐に渡ることや複雑になることは析出物制御の観点から望ましいことではない。また、自動車は長期間(約10年)に渡り使用されるため、長時間使用に伴う材質劣化(高温強度の低下)について充分考慮されるべきである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】高温材料の成分設計を行う上で、従来は強化元素を多量に添加し、高温強度の向上を図ることが行われていた。しかし、一方でこれは製造性を劣化させ、コストの高騰を招く原因となっていた。さらに、高温長時間強の向上を短時間側の強度向上で捕捉すると言う考え方からの合金の多量添加であり、効率的な材料設計と言えるものではない。このように、従来技術には、高温長時間使用と成形加工性を充分考慮した材料設計が行われていない。

【0006】そこで本発明では、初期の析出物を制御することで高温長時間使用での耐熱性の確保および部品をコンパクトにするための加工性の向上の両立を図るものである。すなわち、通常の焼鈍条件で初期のNb析出物をFe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>CやFe<sub>2</sub>Nbとすることで材料が長時間使用されても、充分な高温特性を確保できること、およびこれら析出物をより微細にすることで部品加工時の加工性を阻害しないこと同時に確保した耐熱性および加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、特にNbの炭化物の形態を制御することで、高温長時間使用に伴う高温強度の低下抑制および加工性の確保を図った。まず、常温での延性を3.5%程度以上に高めることに着目した。これまで、TiおよびNbを単独または複合添加し、CおよびNを固溶することで加工性を向上させてきた。その場合、TiおよびNbの添加量を、C+N量に対して過剰になるように下限を制限していたものの、MC型およびMN型の炭窒化物のみを念頭においていた。この従来からの考え方では、飛躍的な延性の向上を図ることができない。

【0008】Nb添加鋼では、MC型の炭化物NbCを形成する場合よりもM<sub>6</sub>C型の炭化物Fe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>Cを形成する場合やこれらに加えてFe<sub>2</sub>Nbが析出する場合に高延性であるを見いたした。また、発明者らは、既に高温強度の向上に固溶Nbが有効であること、高温使用時にはNbCが粗大なM<sub>6</sub>C型の炭化物に変化することにより高温強化元素である固溶Nbが消費され、高温強度が低下することを明らかにしている。この

30

40

50

ことを考え合わせると、焼鈍直後からNb炭化物をM<sub>6</sub>C型やFe<sub>2</sub>Nbとしておくことは、高温長時間使用に伴う高温強度の低下抑制の観点からも有効である。

【0009】一方、Nb添加のフェライト系ステンレス鋼での析出に関しては中村ら(材料とプロセスvol.4(1991))や宮崎ら(材料とプロセスvol.4(1991))がその存在を、C量が100ppm程度と本発明請求範囲よりも3倍以上高い場合に確認している。この場合、Nb炭化物は比較的大きいサイズであることに加え、析出形態と延性や時効後の強度低下についての言及がない。

【0010】本発明者らは、析出形態と延性や時効後の強度低下を念頭に、焼鈍直後からM<sub>6</sub>C型のNb炭化物やFe<sub>2</sub>Nbをより微細に生成させる条件として、C:0.0030%以下、Nb:(3×93/12×C+93/14×N)%~1.0%を見い出し、高温長時間使用に伴う高温強度の低下抑制と加工性の向上を同時に達成するものとした。

【0011】すなわち、本発明の要旨は、重量%でC:0.0030%以下、N:0.0050%以下、Si:0.05~2.0%、Mn:0.1~2.0%、Cr:1.0~2.2%、Nb:(3×93/12×C+93/14×N)%~1.0%を含有し、残部がFeおよび不可避不純物から成る鋼において、最終焼鈍後に形成されたNb析出物として、Fe<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>Cを有する加工性および耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼にある。

【0012】上記本発明鋼には、必要に応じて、重量%でTi:(4.8×(N/1.4))%~0.5%、Al:(2.7×(N/1.4))%~0.020%の1種または2種を、あるいはさらに必要に応じて重量%でMo:0.1~2.0%またはW:0.1~2.0%の1種または2種を添加することができる。

### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。C:Cは成形加工性を劣化させるとともに、TiおよびNbとの親和力が強く高温強度を低下させる。従って、高温長時間使用に伴う高温強度の低下抑制と加工性とを両立させる観点から、焼鈍直後にM<sub>6</sub>C型の炭化物として析出させることが特に有効である。このため、0.030%以下とし、Nb量もこれと併せて(3×93/12×C+93/14×N)%以上とした。

【0014】N:C同様、成形加工性を劣化させ、TiおよびNbとの親和力が強く高温強度を低下させる。従って、低いことが望ましく、0.0050%以下とした。

Si:脱酸元素であり、耐酸化性確保のため0.05%以上とした。また、2.0%以上の添加は、著しく硬化するため、これを上限とした。

Mn:脱酸元素であるため0.1%以上とした。一方、

耐酸化性を劣化させ、オーステナイトフォーマーでもあるためマルテンサイト生成を抑制させる観点から上限を2.0%とした。

【0015】Cr:ステンレス鋼の基本性能である耐食性を確保するとともに、自動車の排気ガス温度の高温化に対応可能な耐酸化性を確保するために少なくとも70.0°Cにおける耐酸化性を確保するために10%以上とし、2.2%を超える添加は、加工性も劣化するため上限を2.2%とした。また、100.0°Cまでの耐酸化性と加工性の両立を考慮すれば1.9%以下が望ましい。

【0016】Nb:C, Nを固着し、成形加工性および高温強化に有効である。Cを焼鈍直後にM<sub>6</sub>C型の炭化物として析出させることおよびNb自身がFe<sub>2</sub>Nbとして析出することが高温長時間使用に伴う高温強度低下抑制と加工性とを両立させる観点から特に重要である。このため、3×93/12×C+93/14×N≤Nbとした。また、固溶Nbの増加で高温強化に寄与するが1.0%を超える添加は韌性を劣化させるため1.0%以下とした。

【0017】本発明においては、必要に応じてさらにTiやAlの少なくとも1種を含有させる。

Ti:特にNを固着させる目的で添加し、成形加工性を向上させるため4.8×(N/1.4)%以上とした。一方、耐酸化性評価項目の1つである皮膜の密着性を劣化させるため、0.5%以下とした。

Al:特にNを固着させる目的で添加し、成形加工性を向上させるため2.7×(N/1.4)%以上とした。一方、0.020%を超える添加は高温使用中に伴う針状の内部粒界酸化の生成を促進するため、0.020%を上限とした。

【0018】さらには、MoやWの少なくとも1種も必要に応じて含有させる。

Mo:高温強度や耐高温塩害性を高める元素であるが、延性や溶接性を劣化させるため、0.1~2.0%の範囲とした。また、高温強度や耐高温塩害性の観点から0.4%以上が望ましい。

W:高温強度や耐高温塩害性を高める元素であるが、延性や溶接性を劣化させるため、0.1~2.0%の範囲とした。また、高温強度や耐高温塩害性の観点から0.4%以上が望ましい。

【0019】焼鈍直後のNb析出物の種類については、高温長時間使用に伴う高温強度の低下抑制と成形加工性の向上を両立させるための条件として、Nb添加鋼において、高温強度および成形加工性に有害な固溶C量を極力低減させるため、焼鈍直後のNb炭化物をMC型炭化物ではなくM<sub>6</sub>C型とすることまたNb自体もFe<sub>2</sub>Nbとすることで、高温長時間使用中の高温強度確保と成形加工性の飛躍的向上との両立を図った。

### 【0020】

【実施例】表1に示す化学成分の供試鋼を、真空溶解に

て各20kg容製し、熱間圧延～酸洗～冷間圧延～焼鉄～酸洗を行い1.5mmの鋼板を作製した。それらの鋼板の常温における機械的性質を同じく表1に示す。次に、得られた鋼板から各試験片を採取し各種高温特性の評価試験を行った。評価条件は以下の通り。

(1) 高温引張：950°Cにおける0.2%耐力を求めた。

【0021】(2) 酸化試験：950°C×200hrの大

供試鋼の化学成分(重量%)と常温の機械的性質

| STEELS | C      | N      | Si  | Mn  | Cr   | Nb   | Ti   | Al    | Mo  | W   | 焼鉄後の<br>Fe, Nb, C<br>形成の有無 | 0.2%耐力<br>(MPa) | 破断伸び<br>(%) |
|--------|--------|--------|-----|-----|------|------|------|-------|-----|-----|----------------------------|-----------------|-------------|
| D 1    | 0.0025 | 0.0045 | 0.8 | 0.6 | 14.2 | 0.42 | —    | 0.010 | 0.5 | —   | 有り                         | 290             | 35          |
| D 2    | 0.0013 | 0.0044 | 0.9 | 0.2 | 13.5 | 0.10 | —    | 0.009 | —   | —   | 有り                         | 235             | 37          |
| D 3    | 0.0025 | 0.0045 | 0.8 | 0.2 | 15.0 | 0.12 | —    | 0.013 | —   | —   | 有り                         | 295             | 36          |
| D 4    | 0.0011 | 0.0043 | 0.2 | 0.3 | 20.0 | 0.32 | —    | 0.008 | —   | —   | 有り                         | 290             | 38          |
| D 5    | 0.0028 | 0.0045 | 0.3 | 0.2 | 17.1 | 0.27 | —    | 0.007 | —   | —   | 有り                         | 285             | 38          |
| D 6    | 0.0025 | 0.0041 | 0.6 | 0.2 | 18.5 | 0.25 | 0.02 | 0.005 | —   | 0.7 | 有り                         | 290             | 40          |
| D 7    | 0.0023 | 0.0040 | 0.9 | 0.8 | 16.8 | 0.54 | —    | 0.013 | 1.6 | —   | 有り                         | 310             | 35          |
| D 8    | 0.0026 | 0.0046 | 0.9 | 0.8 | 16.5 | 0.43 | 0.02 | 0.015 | 1.4 | —   | 有り                         | 300             | 35          |
| C 1    | 0.0024 | 0.0045 | 2.5 | 0.2 | 13.8 | 0.08 | —    | 0.011 | —   | —   | 無し                         | 345             | 27          |
| C 2    | 0.0037 | 0.0042 | 0.8 | 0.8 | 16.5 | 0.09 | —    | 0.012 | —   | —   | 無し                         | 300             | 36          |
| C 3    | 0.0051 | 0.0045 | 0.9 | 0.8 | 17.0 | 0.22 | —    | 0.009 | —   | —   | 無し                         | 315             | 33          |
| C 4    | 0.0045 | 0.0045 | 0.8 | 0.7 | 18.7 | 0.31 | —    | 0.050 | —   | —   | 無し                         | 315             | 34          |
| C 5    | 0.0025 | 0.0101 | 0.9 | 0.5 | 14.0 | 0.14 | —    | 0.008 | —   | —   | 無し                         | 310             | 32          |
| C 6    | 0.0020 | 0.0044 | 0.7 | 0.3 | 25.1 | 0.25 | 0.72 | 0.020 | —   | —   | 無し                         | 365             | 27          |
| C 7    | 0.0024 | 0.0040 | 0.9 | 0.6 | 16.5 | 0.40 | —    | 0.010 | 3.1 | —   | 無し                         | 350             | 28          |
| C 8    | 0.0023 | 0.0043 | 1.1 | 0.3 | 13.5 | 0.41 | —    | 0.011 | 0.5 | 3.2 | 無し                         | 380             | 27          |
| C 9    | 0.0024 | 0.0043 | 0.2 | 0.3 | 19.2 | 1.30 | —    | 0.011 | —   | —   | 無し                         | 試験片採取不可         |             |

【0023】

【表2】

供試鋼の高温の材質特性

| STEELS | 950°Cの0.2%耐力<br>(MPa) : A | 950°C×200hr連続酸化後の<br>950°Cの0.2%耐力 : B | 高温強度低下率<br>(1-B/A)×100 | 950°C×200hr連続酸化後の試験状況 |        |
|--------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|--------|
|        |                           |                                       |                        | 内部酸化の有無               | 酸化膜剥離  |
| D 1    | 18                        | 17                                    | 6                      | 無し                    | 剥離無し   |
| D 2    | 10                        | 9                                     | 10                     | 無し                    | 剥離無し   |
| D 3    | 10                        | 10                                    | 0                      | 無し                    | 剥離無し   |
| D 4    | 14                        | 13                                    | 7                      | 無し                    | 剥離無し   |
| D 5    | 12                        | 11                                    | 8                      | 無し                    | 剥離無し   |
| D 6    | 16                        | 15                                    | 6                      | 無し                    | 剥離無し   |
| D 7    | 21                        | 19                                    | 10                     | 無し                    | 剥離無し   |
| D 8    | 20                        | 19                                    | 5                      | 無し                    | 若干剥離有り |
| C 1    | 10                        | 8                                     | 20                     | 無し                    | 剥離無し   |
| C 2    | 10                        | 8                                     | 20                     | 無し                    | 剥離無し   |
| C 3    | 12                        | 8                                     | 33                     | 無し                    | 剥離無し   |
| C 4    | 15                        | 9                                     | 40                     | 有り                    | 剥離無し   |
| C 5    | 11                        | 8                                     | 27                     | 無し                    | 剥離無し   |
| C 6    | 13                        | 11                                    | 8                      | 無し                    | 殆ど剥離   |
| C 7    | 21                        | 20                                    | 4                      | 無し                    | 剥離無し   |
| C 8    | 22                        | 20                                    | 8                      | 無し                    | 剥離無し   |
| C 9    |                           |                                       |                        | 試験片採取不可               |        |

【0024】D 1～D 8の本発明鋼は、高温長時間に伴う高温強度の低下率が10%以下と低く、常温において

も低耐力で35%以上の破断延性を確保している。比較鋼のC 1～C 4については、 $3 \times 93 / 12 + C + 93$

$\neq 1.4 \times N \geq N_b$  となっており、高温長時間使用に伴う高温強度の低下率が20%以上と大きい。また、高SiのC1、高CrのC6、高Mo高WのC6、C7、C8は常温で高耐力一低延性である。高TiのC6は酸化試験後の酸化皮膜剥離が激しい結果となっている。また、高NbのC9は熱延板韧性が低いため冷延1パス目に表層より割れが多発し、冷延不可能であった。

【0025】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のフェライト系ステンレス鋼は、最終焼純後にNb炭化物として $Fe_3Nb_3C$ を形成させてるので、加工性および耐熱性を両立して確保でき、自動車排気系用等の材料として、好適である。また、本発明鋼を自動車排気系部品に適用すれば、それらの部品をコンパクト化できるという効果も得られる。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 久禮 幸弘  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

[Title of the Invention]

Ferritic stainless steel of excellent workability and heat resistance

[Abstract]

[Subject]

This invention intends to provide a ferritic stainless steel of excellent workability and heat resistance as a material used, for example, in automobile exhaust systems.

[Means for Solution]

Suppression for the lowering of high temperature strength in high temperature use and improvement of workability are made compatible with a steel comprising C: 0.0030% or less, N: 0.0050% or less, Nb:  $3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N - 1.0\%$  in which  $Fe_3Nb_2C$  is formed as Nb carbides after final annealing.

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1] A ferritic stainless steel with improved workability and heat resistance comprising, on wt% basis, C: 0.0030% or less, N: 0.0050% or less, Si: 0.05-2.0%, Mn: 0.1-2.0%, Cr: 10-22%, Nb:  $(3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N) - 1.0\%$  with the balance of Fe and inevitable impurities, which contains  $Fe_3Nb_2C$  or  $Fe_2Nb$  as Nb precipitates formed after final annealing.

[Claim 2] A ferritic stainless steel with improved workability and heat resistance as defined in claim 1, further containing, on wt% basis, one or two of Ti:  $(48 \times N/14)\%$  - 0.5%, Al:  $(27 \times N/4)\%$  - 0.02%.

[Claim 3] A ferritic stainless steel with improved workability and heat resistance as defined in claim 1 or 2, further containing one or two of Mo: 0.2-2.0%, and W: 0.1-2.0%.

[Claim 4] A part for use in automobile exhaust systems comprising the stainless steel defined in any one of claim 1, 2 and 3.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

This invention concerns a ferritic stainless steel having excellent workability and heat resistance used as a material, for example, of automobile exhaust systems, as well as a part for use in automobile exhaust systems manufactured from the steel.

[0002]

[Prior Art]

Along with improvement of the fuel cost and increasing power of automobiles, the exhaust gas temperature has reached as high as 900°C and it is said that the temperature will be

further increased. Under the background, further improvement of heat resistance and improvement for the workability for making applied parts compact for the automobile exhaust materials is required.

[0003]

Heretofore, SUH 409, SUS 430J1L, SUS 436L, etc. have been used, for example, in automobile exhaust system materials.

With a viewpoint of the improvement of the molding formability, it has been adopted a method of applying hot rolled plate annealing or a method of increasing the draft ratio in cold rolling during a manufacturing process. For example, the invention described in Japanese Patent Laid-Open No. 264652/1991 is based on the condition of applying hot rolled plate annealing.

[0004]

For improving the workability as described above, it has been pointed out to anneal the hot rolled plate and further increase the draft ratio in cold rolling as important conditions. However, they are economically disadvantageous. In addition, high draft down ratio is difficult to be adopted in the cold rolling at present since relatively thick materials are used in the thin plates for automobile exhaust system materials and those having 1.0 to 2.0 mm thickness are used frequently. Furthermore, with respect to the heat resistance, particularly, high temperature strength, forms of

precipitates of Ti and Nb have significant effects. Accordingly, varied and complicated thermal hysteresis are not desired in view of control for precipitates. Further, since automobiles are used for a long period of time (to about 10 years), a sufficient consideration has to be taken on the degradation of materials caused by long time use (lowering of high temperature strength).

[0005]

[Subject to be Solved by the Invention]

In the design for the ingredients of high temperature material, improvement for the high temperature strength has been attempted so far by adding a great amount of strengthening elements. However, this deteriorates the productivity on the other hand to result in increased cost. Further, a great amount of alloys are added with a view point of attaining improvement of strength at high temperature for long time by the improvement of the strength for the side of shorter period, which can not be said to be an efficient material design. As described above, material design under deliberation for the high temperature and long time use has not yet been conducted.

[0006]

In view of the above, this invention intends to make a balance between insurance for the heat resistance in high temperature long time use and the improvement of the workability for making the part compact by controlling

precipitates at an initial stage. That is, this invention intends to provide a ferritic stainless steel of excellent heat resistance and workability capable of simultaneously ensuring enough high temperature characteristic even when the material is used for a long time by forming initial Nb precipitates in the form of Fe<sub>3</sub>Nb, or Fe<sub>2</sub>Nb under usual annealing conditions and not inquiring the workability upon fabrication of part by making the precipitates finer.

[0007]

[Means for the Solution of the Subject]

In accordance with this invention, suppression for the lowering of the high temperature strength caused by high temperature, long time use and workability are insured by controlling, particularly, the form of Nb carbides. At first, it has been noted to increase the ductility at a normal temperature by more than about 35%. Conventionally, the workability was improved by sole or composite addition of Ti and Nb to fix C and N. In this case, while the addition amount of Ti and Nb are controlled for the lower limit so that they are in excess relative to the amount of C + N, only the MC type and Mn type carbon nitrides are taken into consideration. With the existent concept, no outstanding improvement can be expected for the ductility.

[0008]

It has been found that Nb-added steel shows higher

ductility in a case where  $M_6C$  type carbides:  $Fe_3Nb_3C$  are formed and, in a case where  $Fe_2Nb$  are further precipitated than in case where the MC type carbides : NbC are formed. Further, the inventors have already disclosed that solid solubilized Nb is effective for the improvement of the high temperature strength, and that solid solubilized Nb as the high temperature strengthening element is consumed by the change of NbC into coarse  $M_6C$  type carbides during high temperature use thereby lowering the high temperature strength. Also taking this into consideration, it will be effective to form Nb carbide as  $M_6C$  type or  $Fe_2Nb$  just after annealing, also in view of the suppression of lowering of the high temperature strength in high temperature, long time use.

[0009]

On the other hand, for the precipitation in Nb-added ferritic stainless steel, the presence was confirmed by Nakamura et al. (Material and Process Vol. 4 (1991) and Miyazaki (et al.) (Material and Process Vol. 4 (1991)) as about 100 ppm for the amount of C, that is, higher by three times or more than that in the scope of claim of the present application. In this case, the Nb carbides are of a relatively large size and, in addition, they mention nothing for the precipitation form, the ductility and the lowering of strength after aging.

[0010]

Taking notice on the precipitation form, the ductility

and the lowering of strength after aging, the present inventors, have found the condition for forming the  $M_6C$  type carbides or  $Fe_2Nb$  more finely from just after annealing as C: 0.0030% or less and Nb:  $(3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N)\% - 1.0\%$  and have attained, simultaneously, suppression of the lowering of the high temperature strength occurred along with high temperature and long time use and improvement of the workability.

[0011]

That is, the gist of this invention resides in a steel comprising C: 0.003% or less, N: 0.0050% or less, Si: 0.05-2.0%, Mn: 0.1-2.0 %, Cr: -22% and Nb:  $(3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N)\% - 1.0\%$  with the balance of Fe and inevitable impurities, which contains  $Fe_2Nb_3C$  as Nb precipitates formed after final annealing.

[0012]

In the steel according to this invention, it is possible to add one or two of Ti:  $48 \times (N/14)\% - 0.5\%$ , Al  $(27 \times (N/14))\%$  to 0.20% on the wt% basis and, further optionally, one or two of Mo: 0.1 to 2.0% and W: 0.1 to 2 % on the wt% basis.

[0013]

[Preferred Embodiment of the Invention]

This invention will be explained more specifically. C: C deteriorates the formability, as well as has strong affinity with Ti and Nb to lower the high temperature strength. Accordingly, with a view point of making the suppression of

the lowering of high temperature strength in high temperature and long time use and the workability compatible, it is particularly effective to precipitate the same as  $M_6C$  type carbides just after annealing. For this purpose, C is defined to 0.0030% or less and, correspondingly, the amount of Nb is also defined as  $(3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N)\%$  or more.

[0014]

N: N deteriorates formability and has strong affinity with Ti and Nb to lower the high temperature strength like C. Accordingly, it is desirably as low as possible and defined as 0.0050% or less.

Si: Si is a deoxidation element and defined as 0.05% or more for ensuring oxidation resistance. Further, addition of 2.0% or more causes remarkable hardening, it is defined as an upper limit.

Mn: since this is a deoxidizing element, it is defined as 0.1% or more. On the other hand, since it deteriorates the oxidation resistance and also is an austenite former, the upper limit is defined as 2.0% with a view point of suppressing the formation of martensite.

[0015]

Cr: For ensuring the corrosion resistance as the basic performance of the stainless steel and insuring oxidation resistance at least at 700°C to insure the oxidation resistance capable of coping with increasing trend for the exhaust gas

temperature of automobiles the lower limit is defined as 10% or more. The upper limit is defined as 22% since addition in excess of 22% will deteriorate the workability. Further, it is desirably 19% or less considering compatibility between the oxidation resistance up to 1,000°C and the workability.

[0016]

It is particularly important with a view point of making the suppression of the lowering of high temperature strength in high temperature and long time use and the workability compatible to precipitate C as M<sub>6</sub>C type carbides and precipitate Nb itself as Fe<sub>2</sub>Nb just after annealing. For this purpose, it is defined as  $3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N \leq Nb$ . Further, increase of the solid solubilized Nb contributes to the high temperature strengthening but since addition in excess of 1.0% will degrade the toughness, it is defined as 1.0 % or less.

[0017]

In this invention, at least one of Ti and Al is optionally incorporated.

Ti: Ti is added particularly with an aim of fixing N and it is defined as  $48 \times (N/14)\%$  or more for improving the formability. On the other hand, since it deteriorates the adhesion of skins as one of oxidation resistant evaluation items, it is defined as 0.5% or less.

Al: Al is added particularly with an aim of fixing N and it is defined as  $27 \times (N/14)\%$  or more for improving the

formability. On the other hand, since in addition in excess of 0.020% will promote formation of acicular internal grain boundary oxidation caused by high temperature use, 0.020% is defined as upper limit.

[0018]

Further, at least one of Mo and W is optionally incorporated.

Mo: Mo is an element enhancing high temperature strength and high temperature salt damage resistance. Since it deteriorates ductility or weldability, it is defined as within a range from 0.1 to 2.0%. Further, it is desirably 0.4% or more with a view point of the high temperature strength and the high temperature salt damage resistance.

W: W is an element for enhancing the high temperature strength and the high temperature salt damage resistance. Since it deteriorates ductility or weldability, it is defined within a range from 0.1 to 2.0%. Further, it is desirably 0.4% or more with a view point of the high temperature strength and the high temperature salt damage resistance.

[0019]

Referring to the type of Nb precipitates just after annealing, in order to decrease the amount of solid solubilized C which is deleterious to the high temperature strength and the formability as less as possible in the Nb-added steel, as the condition for making the suppression of lowering of high

temperature strength in high temperature and long time use and the improvement for the formability compatible, the Nb carbides are formed not as the MC type carbides but as the M<sub>6</sub>C type and also Nb itself as Fe<sub>2</sub>Nb just after annealing, thereby intended to make the insurance of the high temperature strength in high temperature long time use and the outstanding improvement of the formability compatible.

[0020]

[Example]

Tested steels of chemical ingredients shown in Table 1 were prepared by melting each by 20 kg by vacuum melting and applied with hot rolling → pickling → cold rolling → annealing → pickling to prepare steel plates each of 5 mm thickness. Mechanical properties of the steel plates at normal temperature are also shown in Table 1. Then, each of test specimens was sampled from the resultant steel plates and test for evaluating various kinds of high temperature characteristics was conducted. The evaluation conditions are as shown below.

(1) High temperature strength: 0.2% strength at 950°C was determined.

[0021]

(2) Oxidation test: After continuous oxidation at 950°C × 200 hr in an atmospheric air, 0.2% strength at 950°C was determined. Then, reduction ratio of the high temperature strength by continuous oxidation was determined. Further, the

state of peeling of oxide layers during high temperature tension was visually observed. Further, absence or presence of internal oxidation was also investigated by observation for cross section after the continuous oxidation. The results for the evaluation tests described above are shown in Table 2.

[0022]

[Table 1]

Chemical ingredient of tested steels (wt%) and mechanical properties at normal temperature

| Steels | C      | N      | Si  | Mn  | Cr   | Nb   | Ti   | Al    | Mo  | W   | Formation of Fe <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> C just after annealing | 0.2% strength (MPa)                | Elongation at break (%) |
|--------|--------|--------|-----|-----|------|------|------|-------|-----|-----|---|------------------------------------|-------------------------|
| D1     | 0.0025 | 0.0045 | 0.8 | 0.6 | 14.2 | 0.42 | -    | 0.010 | 0.5 | -   | Formed  | 290                                | 35                      |
| D2     | 0.0013 | 0.0044 | 0.9 | 0.2 | 13.5 | 0.10 | -    | 0.009 | -   | -   | Formed  | 285                                | 37                      |
| D3     | 0.0025 | 0.0045 | 0.8 | 0.2 | 15.0 | 0.12 | -    | 0.013 | -   | -   | Formed  | 295                                | 36                      |
| D4     | 0.0011 | 0.0043 | 0.2 | 0.3 | 20.0 | 0.32 | -    | 0.008 | -   | -   | Formed  | 290                                | 38                      |
| D5     | 0.0028 | 0.0045 | 0.3 | 0.2 | 17.1 | 0.27 | -    | 0.007 | -   | -   | Formed  | 285                                | 38                      |
| D6     | 0.0025 | 0.0041 | 0.6 | 0.2 | 16.5 | 0.25 | 0.02 | 0.005 | -   | 0.7 | Formed  | 290                                | 40                      |
| D7     | 0.0023 | 0.0040 | 0.9 | 0.8 | 16.8 | 0.54 | -    | 0.013 | 1.6 | -   | Formed  | 310                                | 35                      |
| D8     | 0.0026 | 0.0046 | 0.9 | 0.8 | 16.5 | 0.43 | 0.02 | 0.015 | 1.4 | -   | Formed  | 300                                | 35                      |
| C1     | 0.0024 | 0.0045 | 2.5 | 0.2 | 13.8 | 0.06 | -    | 0.011 | -   | -   | Not formed  | 345                                | 27                      |
| C2     | 0.0037 | 0.0042 | 0.8 | 0.8 | 16.5 | 0.09 | -    | 0.012 | -   | -   | Not formed  | 300                                | 36                      |
| C3     | 0.0051 | 0.0045 | 0.9 | 0.8 | 17.0 | 0.22 | -    | 0.009 | -   | -   | Not formed  | 315                                | 33                      |
| C4     | 0.0045 | 0.0045 | 0.8 | 0.7 | 16.7 | 0.31 | -    | 0.050 | -   | -   | Not formed  | 315                                | 34                      |
| C5     | 0.0025 | 0.0101 | 0.9 | 0.5 | 14.0 | 0.14 | -    | 0.008 | -   | -   | Not formed  | 310                                | 32                      |
| C6     | 0.0020 | 0.0044 | 0.7 | 0.3 | 25.1 | 0.25 | 0.72 | 0.020 | -   | 3.2 | Not formed  | 365                                | 27                      |
| C7     | 0.0024 | 0.0040 | 0.9 | 0.6 | 16.5 | 0.40 | -    | 0.010 | 3.1 | -   | Not formed  | 350                                | 28                      |
| C8     | 0.0023 | 0.0043 | 1.1 | 0.3 | 13.5 | 0.41 | -    | 0.011 | 0.5 | -   | Not formed  | 330                                | 27                      |
| C9     | 0.0024 | 0.0043 | 0.2 | 0.3 | 19.2 | 1.30 | -    | 0.011 | -   | -   | Not formed  | Test specimen impossible to sample |                         |

[0023]

[Table 2]

High temperature material characteristic of tested steels

| STEELS | 0.2% strength<br>material 950°C<br>(MPa):A | 0.2% strength at 950°C<br>after continuous oxidation:<br>950°C × 200 hr | Reduction ratio of high<br>temperature strength<br>(1-B/A) × 100 | State of specimen after continuous<br>oxidation: 950°C × 200 hr |                           |
|--------|--|---|--|---|---------------------------|
|        |  |   |  | Internal<br>oxidation   | Peeling of oxide<br>layer |
| D1     | 18   | 17  | 6  | Not oxidized  | Not peeled                |
| D2     | 10   | 9   | 10   | Not oxidized  | Not peeled                |
| D3     | 10   | 10  | 0  | Not oxidized  | Not peeled                |
| D4     | 14   | 13  | 7  | Not oxidized  | Not peeled                |
| D5     | 12   | 11  | 8  | Not oxidized  | Not peeled                |
| D6     | 16   | 15  | 6  | Not oxidized  | Not peeled                |
| D7     | 21   | 19  | 10   | Not oxidized  | Not peeled                |
| D8     | 20   | 19  | 5  | Not oxidized  | Slightly peeled           |
| C1     | 10   | 8   | 20   | Not oxidized  | Not peeled                |
| C2     | 10   | 8   | 20   | Not oxidized  | Not peeled                |
| C3     | 12   | 8   | 33   | Not oxidized  | Not peeled                |
| C4     | 15   | 9   | 40   | Oxidized  | Not peeled                |
| C5     | 11   | 8   | 27   | Not oxidized  | Not peeled                |
| C6     | 13   | 11  | 8  | Not oxidized  | Almost peeled             |
| C7     | 21   | 20  | 4  | Not oxidized  | Not peeled                |
| C8     | 22   | 20  | 8  | Not oxidized  | Not peeled                |
| C9     | Test specimen impossible to sample         |   |  |   |                           |

[0024]

The invented steels D1-D8 show less lowering ratio of high temperature strength occurred along with high temperature and long time use as low as 10% or less and has low strength also at a normal temperature and insure fracture elongation of 35% or more. In comparative steels C1-C4, the relation is  $3 \times 93/12 \times C + 93/14 \times N \geq Nb$  and the lowering ratio of the high temperature strength occurred along with high temperature and long time use is as large as 20% or more. Further, C1 with at high Si, C6 at high Cr, and C6, C7 and C8 at high Mo and high W show high strength-low ductility at normal temperature.

C6 at high Ti shows a result of violent peeling of oxide layers after the oxidation test. Further, C9 at high Nb shows low hot rolled plate toughness and, accordingly, cracks were formed frequently from the surface at the 1st pass of cold rolling and cold rolling was impossible.

[0025]

[Effect of the Invention]

As has been explained above, since  $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$  is formed as Nb carbides after the final annealing in the ferritic stainless steel according to this invention, the workability and the heat resistance can be insured simultaneously and they are suitable as the material for use in automobile exhaust systems. Further, when the invented steels are applied to parts for automobile exhaust systems, they can also provide an effect of being capable of making the parts thereof compact.